

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭60-49135

⑬ Int. Cl.

C 01 F 7/02  
B 01 J 21/04

識別記号

庁内整理番号

7508-4G  
6865-4G

⑭ 公告 昭和60年(1985)10月31日

発明の数 2 (全14頁)+3

⑮ 発明の名称 二重多孔度を有する球状体及びその製造法

⑯ 特 願 昭55-22330

⑰ 公 開 昭55-116623

⑱ 出 願 昭55(1980)2月26日

⑲ 昭55(1980)9月8日

優先権主張 ⑳ 1979年2月26日㉑ フランス(F R)㉒ 79.04810

㉓ 発 明 者 ジルベール・ブージュ フランス国サランドル・アブニユ・ジャラベール11ビス

㉔ 発 明 者 ロラン・ジャック フランス国アレ・モンテ・ド・シロル579

㉕ 発 明 者 レジ・ボワソン フランス国セーブル・アレ・デ・ザカシア3

㉖ 発 明 者 ローラン・セーニユー フランス国サランドル・アブニユ・デュ・バルク3  
ラン㉗ 出 願 人 ローヌ・ブーラン・ア フランス国75バリユイティエーム・アブニユ・モンテー  
ンデュストリ ニュ22

㉘ 代 理 人 弁理士 倉内 基弘 外1名

審 査 官 佐 藤 修

㉙ 参 考 文 献 特開 昭50-25498 (J P, A)

1

2

## ⑳ 特許請求の範囲

1 二重多孔度を有するアルミナ球状体であつて  
0.55~1.7cm<sup>3</sup>/gの全細孔容積を示し、そしてそ  
のミクロ細孔容積(0.06μより小さい直径の細  
孔から成る)が0.5~1cm<sup>3</sup>/gであり、マクロ細  
孔容積(0.06μ以上の直径の細孔から成る)が  
0.05~0.7cm<sup>3</sup>/gであり、マクロ細孔の平均直径  
が0.1~10μであり、その球状体の比表面積が約  
80~350m<sup>2</sup>/gであり、破壊抵抗が1kg以上であ  
り、アルミナがη, γ, δ及びθよりなる群から  
選ばれる相のうちの少なくとも1種の形態に本質上  
あることを特徴とする二重多孔度を有するアルミ  
ナ球状体。

2 A 一方の超微細ベーマイト又はブソイドベ  
ーマイトをゾルと他方の、35~90重量%(全固  
形分について)の割合の、η, γ, δ及びθより  
なる群から選ばれる相の少なくとも1種の形  
態に本質上あるアルミナの球状粒子とを7.5以  
下のpHで混合し、この場合にベーマイトのゾル  
は無定形のアルミナを含まず、そしてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で  
表わして、ゾルの重量濃度は5~25%であり、  
また球状粒子は0.4~1cm<sup>3</sup>/gのミクロ細孔容

積及び100~350m<sup>2</sup>/gの比表面積を示し、そし  
てその球状粒子の直径は約1~50μであるもの  
とじ

B 前記混合物の小滴を球状形態にし、これをゲ  
ル化させ、

C ゲル化した球状体を回収し、これを乾燥し、  
550~1100°Cの温度で焼成することを特徴とす  
る、二重多孔度を有するアルミナ球状体の製造  
法。

3 混合物のpHが3~7であることを特徴とする  
特許請求の範囲第2項記載の方法。

4 用いられる超微細ベーマイトが、デバイーシ  
エラーの図形により検出される主要形態特性がフ  
イブリル形態から薄片形状態まで変動し得よう  
な単結晶からなっていることを特徴とする特許請  
求の範囲第2項記載の方法。

5 用いられるフィブリル状超微細ベーマイトの  
デバイーシエラーの図形から、その物質が長く且  
つ狭いストリップ(非常に弱い反射面020及び  
125、通常の強さの105)の形態から長く且  
つ非常に狭いストリップ(欠如した反射面hk  
1、ハレーション012及びはつきりした反射面

200)の形態まで発達できる単一の結晶学的方向に本質上成長した単結晶を与えるペーマイトであることが示され、単結晶が500~5000Åの長さを有し、また他の方向に沿った寸法が10~100Åであり、そして110°Cで乾燥したこの物質が約100~600 $\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積を示すことを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の方法。

6 用いられる薄片状超微細ペーマイトのデバイーシェラーの図形に下記の形態、即ち

- ・斜方晶系小板(部分的に消滅した反射面002及び105、完全に消滅した008))、
- ・方向110に沿って多分伸びた斜方晶系小板(分離していない二重線020と105、通常の強さの反射面002及び008))、
- ・長く且つ、広がったストリップ(部分的に消滅した002、完全に消滅した008及び105))

の形態でよく結晶化したペーマイトのオキシドリの面に相当する劈開面002をさらに示す薄板状外觀の特徴的な多数の反射面が現われ、またこの薄片状超微細ペーマイトに適用されたワーレン法から微結晶が約100~5000Åの少なくとも二つの成長寸法を表わし、また第三の寸法をなす微結晶の厚さが20~100Åであることが示され、そして110°Cで乾燥されたこの物質が100~300 $\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積を示すことを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の方法。

7 ペーマイトのゾルが一価強酸のラジカルが存在下にアルミナ水性分散体を加熱することによつて得られたものであり、そして該アルミナ水性分散体が塩基性塩化アルミニウム、塩基性硝酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、アルミナゲル又はアルミナコロイド溶液から製造されたものであることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の方法。

8 超微細ペーマイトのゾルが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ とみなして35重量%までのアルミナ及びこの $\text{Al}_2\text{O}_3$ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル数として)に関して、0.05~0.5の間の量の一価酸イオンを含有する無定形水和アルミナのゲルの懸濁液又はケーキを60~150°Cの温度で15時間から10日間の期間にわたつて発達させることによつて得られたものであり、そして前記ケーキがアルミン酸ナトリウムの溶液と硝酸とから8~9のpHで連続的に沈殿させたアルミナゲル

を乾燥し、洗浄し、濾過することによつて得られたものであることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の方法。

9 用いられるプソイドペーマイトがb型、a型及び再結晶型の、プソイドペーマイトよりなる群から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の方法。

10 球状粒子が0.7~1 $\text{cm}^3/\text{g}$ のマイクロ細孔容積を有することを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の方法。

11 球状粒子の少なくとも50%が式 $\phi = \phi_m \pm 20\% \phi_m$ の関係にあるような平均値 $\phi_m$ の囲りにある直径 $\phi$ を有することを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の方法。

12 球状粒子が粉碎されたものであることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の方法。

13 アルミナの球状粒子がアルミニウム塩の水溶液をアルミン酸アルカリ溶液により沈殿させ、得られた沈殿を微粉化し、次いで4.5~7のpHを有する水溶液中に再懸濁せしめ、得られたアルミナの、かゆ状物を微粉化し、乾燥し、次いで洗浄し、乾燥し、550~1100°Cの温度で焼成することによつて製造されたものであることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の方法。

14 アルミナの球状粒子がアルミナゲルを7.5~11のpHで沈殿させ、洗浄し、乾燥し、再懸濁させ、次いで350~1000°Cの流入温度の熱いガスの流れの中で急速に脱水させ、次いで550~1100°Cの温度で焼成することによつて製造されたものであることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の方法。

15 アルミナの球状粒子がアルミナゲルを7~10.5の間のpHで沈殿させ、その沈殿を10~11のpHで熟成し、得られたかゆ状物を均質化し、250~550°Cで微粉化し、次いで550~1100°Cの、温度で焼成することによつて製造されたものであることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の方法。

16 アルミナの球状粒子がアルミン酸アルカリを無機酸により30~75°Cの温度で沈殿させ、第二反応器において30~75°Cで7付近のpHで熟成し、得られたかゆ状物を混合反応器に循環させ、濾過し、洗浄し、噴霧乾燥し、次いで550~1100°Cの温度で焼成することによつて製造されたものであ

ることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の方法。

17 アルミナの球状粒子が超微細ベーマイト、ブソイドベーマイト及び(又は)無定形アルミナの水性懸濁液を微粉化し、次いで550~1100°Cの温度で焼成することによつて製造されたものであることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の方法。

18 アルミナの球状粒子が超微細ベーマイト、ブソイドベーマイト及び(又は)無定形アルミナの水性分散体を揮発性物質に分解できる塩基によつて処理し、次いで乾燥し、550~1100°Cの温度で焼成することによつて製造されたものであることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の方法。

19 分解できる塩基による処理が分散体のpHを8~9.5の値にもたらしことによつて行われることを特徴とする特許請求の範囲第18項記載の方法。

20 アルミナの球状粒子が下記の工程、即ち

(a) 結晶化不十分な及び(又は)無定形の構造を示す活性アルミナの粉末を9以下のpHを有する水性媒体中で処理することによつて少なくとも部分的に超微細ベーマイトの形態にあるアルミナの水性分散体を製造し、

(b) 必要らばその懸濁液を揮発性物質に分解できる塩基によつて処理し、

(c) その懸濁液を微粉化し、

(d) 550~1100°Cの温度で焼成する

ことを包含する方法によつて得られたものであることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の方法。

21 用いられる活性アルミナの粉末が水酸化アルミニウム又はオキシ水酸化アルミニウムを熱いガスの流れの中で急速脱水することによつて得られたものであることを特徴とする特許請求の範囲第20項記載の方法。

22 水性媒体が水及び(又は)9以下のpHを有する溶液を与えるように陰イオンを遊離しながら水中で解離する全ての酸及び(又は)塩からなることを特徴とする特許請求の範囲第20項記載の方法。

23 混合物の小滴の賦形及びゲル化が該小滴を水と混和しない液体中へ、その小滴が球状体を形

成し且つこの球状体が安定化用配位子を除去するゲル化剤によつて同時に及び(又は)その後に凝固するような方法で、導入することによつて行われることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の方法。

24 水と混和しない液体が石油、ケロシン、ドデシルベンゼン、トリクロルエチレン、有機溶媒、炭化水素及び一般の鉱油よりなる群から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第23項記載の方法。

25 ゲル化剤がアンモニア、アンモニア水、炭酸アンモニウム、長鎖アミン、ヘキサメチレンテトラミン、尿素よりなる群から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第23項記載の方法。

26 混合物の小滴が石油よりなる上方相とアンモニア溶液よりなる下方水性相を含むカラムに導入され、賦形が上方相で、そして、ゲル化が本質的に下方相で行なわれ、石油の温度が一般に周囲温度付近であり、アンモニア溶液のpHが9に等しいか又はそれ以上の値に保持され、アンモニア溶液中の小滴の滞留時間が数分間であり、一般に15分以内であることを特徴とする特許請求の範囲第23項記載の方法。

27 混合物の小滴の賦形及びゲル化が、混合物の小滴から水を除去しやすい混和しない液体中へ混合物の小滴を導入することによつて行われることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の方法。

28 混合物の小滴の賦形及びゲル化が、混合物の小滴を少なくとも1種の水溶性単量体であつてその非網状重合体が水に可溶であるか又は熱い流動性媒体中で形成されるような混合物の小滴のゲル及び分散体を形成するような単量体と混合することによつて行なわれることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の方法。

29 ベーマイト又はブソイドベーマイトのゾルの濃度が10~15%であることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の方法。

30 超微細ベーマイトのゾルとアルミナの球状粒子との間の割合が65~90重量%の間であることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の方法。

31 アルミナの球状粒子が5~10 $\mu$ の直径を有することを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の方法。

## 発明の詳細な説明

本発明は、二重多孔度を有するアルミナ球状体、その製造法及び触媒担体としての応用に関する。

フランス国特許第1503495号によれば、特に、5  
ベーマイトと無定形アルミナのゾル、燃成アルミナ（ $\gamma$ 形態）及び細孔形成剤（でん粉及び（又は）カーボンブラック）を含有する混合物を「油中滴下法」又は「滴下凝固法」と称する技術で賦形し、次いで熟成し、乾燥し、焼成することによつてアルミナ球状粒子を製造することが知られている。

この方法は、多くの不都合を示す。即ち、ベーマイトと無定形アルミナとのゾルが非常に複雑で経費のかかる技術によつて金属アルミニウムより15  
出発して製造されること、さらに軽量生成物を得るには細孔形成剤の使用が必要であること、そしてこの方法によれば硬い生成物を得るためには賦形後に球状粒子をアンモニア中で熟成（又はエージング）を行なう必要があることである。

本発明者は、従来技術により示されるこれらの不都合をなくし及び細孔形成剤を配合することなく且つ熟成工程を用いることなく二重多孔度を示す軽量で非常に硬い生成物の製造を特に可能ならしめるアルミナ球状粒子の製造法を見出した。25  
したがつて、本発明は、二重多孔度を有するアルミナ球状体であつて、約0.55~1.7 $\text{cm}^3/\text{g}$ の全細孔容積を示し、そしてそのマイクロ細孔容積（0.06 $\mu$ よりも小さい直径の細孔から成る）が約0.5~1 $\text{cm}^3/\text{g}$ であり、マクロ細孔容積（0.06 $\mu$ 以上の直径の細孔から成る）が約0.05~0.7 $\text{cm}^3/\text{g}$ であり、マクロ細孔の、平均直径が0.1~10 $\mu$ であり、その球状体の比表面積が約80~350 $\text{m}^2/\text{g}$ であり、破壊抵抗が1 $\text{kg}$ 以上であり、アルミナがイータ（ $\eta$ ）、ガンマ（ $\gamma$ ）、デルタ（ $\delta$ ）及びシータ（ $\theta$ ）よりなる群から選ばれる相の少なくとも1種の形態に本質上あることを特徴とする二重多孔度を有するアルミナ球状体に関する。

また、本発明は、

A 一方の超微細ベーマイト又はプソイドベーマイトのゾルと他方の、約30~95重量%（全固形について）の割合の、 $\eta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 及び $\theta$ よりなる群から選ばれる相の少なくとも1種の形態に本質上あるアルミナの球状粒子とを7.5以下の

pHで混合し、この場合にベーマイトのゾルは無定形アルミナを含まず、そして $\text{Al}_2\text{O}_3$ で表わしてゾルの重量濃度は5~25%であり、また球状粒子は約0.4~1 $\text{cm}^3/\text{g}$ のマイクロ細孔容積及び約100~350 $\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積を示し、そしてその球状粒子の直径は約1~50 $\mu$ であるものとし、

B 前記混合物の小滴を球状形態にし、それをゲル化させ、

10 C ゲル化した球状体を回収し、これを乾燥し、約550~1100 $^{\circ}\text{C}$ の温度で焼成することを特徴とする、二重多孔度を有するアルミナ球状体の製造法に関する。

本発明において、ゾルとは、デカンテーションしない水性懸濁液を意味する。

本発明に従つて用いれる超微細ベーマイトは、X線回折（以下に記載することの全てにおいて、参照結晶軸はB. C. Lippens氏により論文「Delft」1961で示されたものである）及び高分解能電子顕微鏡によつて特徴づけることができる。したがつて、超微細ベーマイトは、それらの整然とした構造、単結晶の大きさ及び明確な形態学的特性から、中でも最も詳しく知られた結晶化生成物である。

25 本発明の方法に従えば、用いられる超微細ベーマイトは、デバイーシェラー（Debye-Scherrer）の図形により検出される主要形態特性が用いた製造法によつてフィブリル形態から薄片状形態まで変動し得るような単結晶からなっている。

30 フィブリル状の超微細ベーマイトのデバイーシェラー図形、それから002面についてのマイクロデンストメトリーによれば、この物質は、単一の結晶学的方向に本質上成長した単結晶であつて、その形態が長く且つ狭いストリップ（非常に弱くなつた反射面020及び125、通常の強度の105面）から長く且つ非常に狭いストリップ（欠如した反射面hkl、ハレーション012及びはつきりした反射面200）まで変動し得るような単結晶を示すベーマイトであることが示される。この単結晶の伸長方向は、よく結晶化したベーマイトについて想定される二重重合体鎖の方向にあり、a軸に相当する。この方向に沿つて単結晶は約500~5000 $\text{\AA}$ の寸法（ワーレン法及びBET法）

を有し、そして二つの他の、結晶学的方向に沿った寸法は、ほぼ10~100Åである（BET法の結果により計算）。

ファイブリン状超微細ベーマイトの電子微小回折図形は、束（又は繊維）丈ファイブリンを結合させることによつてしばしば配向された物質により特徴づけられる。

このファイブリン状超微細ベーマイトは、110°Cに乾燥すると、約50~600 ml/gの間の比表面積（BET法により測定）を示す。

薄片状超微細ベーマイトのデバイーシェラーの図形には、下記の形態、即ち、

- ・斜方晶系小板（部分的に消滅した反射面 0 0 2 及び 1 0 5、完全に消滅した 0 0 8、
- ・方向 1 1 0 に沿つて多分伸びた斜方晶系小板（分離していない二重線 0 2 0 と 1 0 5、通常の強さの反射面 0 0 2 及び 0 0 8）、
- ・長く且つ広がったストリップ（部分的に消滅した反射面 0 0 2 完全に消滅した 0 0 8 及び 1 0 5）、

の形態でよく結晶化したベーマイトのオキシドリンの面に相当する劈開面 0 0 2 をさらに示す薄板状外観の多数の特徴的反射面が現われる。

さらに、この薄片状超微細ベーマイトに適用されたワーレン法からは、その微結晶が約100~5000Åの少なくとも二つの成長寸法を示し、そして第三の寸法をなす微結晶の厚さが一般にこれよりも小さく、約20~100Åであることが示される。

本発明に従つて用いられる超微細ベーマイトのゾルは、無定形アルミナを含まない。

本発明の方法に従つて用いられる超微細ベーマイトのゾルは、特に、フランス国特許第1261182号及び同1381282号に記載の方法に従つて製造することができる。

特に、フランス国特許第1261182号には一価酸の、ラジカルの存在下にアルミナ水性分散体を加熱することによる超微細ベーマイトの製造方法、そしてそのアルミナ水性分散体が塩基性塩化アルミニウム、塩基性硝酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、アルミナゲル又はアルミナコロイド溶液から出発して得られたものであることが記載されている。ジュボン社より商品名「Baymal」として市販されているこの物質は、比表面積が一般

に250~350 ml/gであるファイブリン状超微細ベーマイトを表わす。

また、フランス国特許第1381282号には、 $Al_2O_3$ として35重量%までのアルミナとこのアルミナ（ $Al_2O_3$ のモル数として）に関して0.05~0.5の量の一価酸のイオンとを含有する無定形水和アルミナゲルの懸濁液又はケーキを60~150°Cの温度で15時間~10日の期間にわたり成長させることからなる超微細ベーマイトの製造方法、そして上

記ケーキがアルミン酸ナトリウム溶液と硝酸とから8~9の間のpHで連続して沈殿させたアルミナゲルを乾燥し、洗浄し、汙過することによつて得られたものであることが特に記載されている。この生成物の比表面積は一般に200~600 ml/gである。この方法で得られた超微細ベーマイトは、一般に全ての薄片形態を含まず、したがつて、長く且つ非常に狭いストリップ形態の単結晶からなるファイブリン状超微細ベーマイトについて上記したような結晶学的特徴を持っている。

本発明の方法の好ましい実施態様に従えば、このようなファイブリン状超微細ベーマイトが用いられる。

本発明の方法に従つて用いられるブソイドベーマイトは、特に、アルミン酸アルカリ溶液の酸による沈殿又はアルミニウム塩の塩基による中和によつて得れるアルミナ懸濁液の必須構成成分をなす。これらは、水を含み且つ不安定な凝集体（フロック）形態として湿潤状態で生じる。それらの劣化は水の放出と共に膨張の減少を伴う。

X線回折、微小回折及び電子顕微鏡のデータ並びに赤外線スペクトルのデータは、この凝集体の中心にはその凝集中に、擬結晶化した、非常に不完全な、強く溶媒和した且つ分子間引力（ゲルの膨張が常に制限されるような）によつて互いに結合された微小領域だけが成長していることを示しているように思われる。この微小領域の範囲、配向、溶媒和度及び結晶秩序は、沈殿の条件に従つて変化し、したがつてベーマイトの微細構造に帰着する同一の型のゆるんだ且つ不完全な微細構造を表わし、そしてX線回折によりb型、a型又は再結晶型ブソイドベーマイトとして識別される各種の物質をもたらす。

b型ブソイドベーマイトは、最も発達していない構造を示す。この場合には、擬結晶化した微小

領域は、常に存在する不純物、特にベーマイトと対照をなして常に存在する不純物が重合体分子の伸長方向 a に対して垂直に方向 c に入ることによって大いに乱される（ハレーション 002 の存在、存在するハレーション全ては非常に弱い強度）。

より純粋な a 型又は正規のプロソイドベーマイトは、b 型におけるよりも発達した微小領域の結晶化状態を示し、そして参照の三つの結晶学的方向に非常に短い距離を有する秩序（order）を示す（6.40～6.80Å の間に位置した十分に強いハレーション 002 が、ベーマイトの反射面の位置にある一連のハレーションと共に存在する）。

さらに、再結晶型プロソイドベーマイトは、下記の特性、即ち

- ・ 6.25～6.40Å の間にある干渉 002 の値（補正された値）、
- ・ 帯状のハレーション 002 の顕著な衰退、
- ・ 帯 002 並びにハレーション 012, 014, 103, 020 及び 105 に対する増大された

強度

によつて、b 及び a 型プロソイドベーマイトから識別される「ベーマイトとベーマイトゲルとの中間物質」（B.C.Lippens.論文「Delft」1961）と呼ばれる。

$Al_2O_3$  で表わしてゾル中のアルミナの重量濃度は、約 5～25%、好ましくは 10～15% である。しかしながら、周知の方法で混合物の粘度を賦形工程の前にゾルとアルミナの球状粒子との間で調節するならば、濃度は前記の限界の範囲外に変えることができる。

本発明の目的をなす方法に従えば、超微細ベーマイト又はプロソイドベーマイトのゾルに対して 30～95 重量%、好ましくは 65～90 重量%（全固形分について）の間の割合で、 $\eta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  及び  $\theta$  よりなる群から選ばれる相のうちの少なくとも 1 種の形態に本質上あるアルミナの球状粒子が添加される。この粒子は約 0.4～1  $\mu m$  / g の間のマイクロ細孔容積を示すものである。大きいマイクロ細孔容積を示す軽量生成物を望む場合には、本発明の方法に従つて、0.7～1  $\mu m$  / g の間のマイクロ細孔容積を有する球状粒子を用いることが好ましい。

この混合は、7.5 以下、好ましくは 3～7、特に 4～7 の pH で行われる。

用いられるアルミナの球状粒子の直径は、約 1～50  $\mu m$ 、好ましくは 5～10  $\mu m$  であるべきである。この好ましい範囲は、用いられる球状粒子の大部分、好ましくは、その 90% 以上に適用される。

本発明を特定の理論に限定しないけれども、与えられた粒子の直径について、その粒子の粒度分布が最大の収縮を有するときに最終製品の球状体内に最大のマクロ細孔直径と最大のマクロ細孔容積が得られるものと思われる。その場合には、球状体は、マクロ細孔直径及びマクロ細孔容積の値について最大の硬さ（ソリディティ）を示す。かくして、本発明の方法の特定の実施態様に従えば、球状粒子の直径  $\phi$  は、その粒子の少なくとも 50%、好ましくは 70% が平均値  $\phi_m$  の周囲で、 $\phi = \phi_m \pm 20\% \phi_m$  のような関係にある直径  $\phi$  を有するようなものである。

他方、粒子の形状は、明らかに球形又は球状形でなければならず、そうすれば最終生成物は増加したソリディティを表わすことになる。

上記した特性を持つアルミナの球状粒子は、特に、下記の方法に従つて製造することができる（以下で示す pH の値は 25°C で測定した）。

まず、アルミニウム塩の水溶液をアルミン酸アルカリ溶液によつて沈殿せしめ、得られた沈殿を微粉化し、次いで 4.5～7 の pH を有する水溶液中に再び懸濁せしめ、得られたアルミナのかゆ状物を微粉化し、乾燥し、次いで生成物を洗浄し、乾燥し、焼成することからなる（米国特許第 3520654 号に記載の方法）。

また、本発明の方法に従つて用いられるアルミナの球状粒子は、アルミナゲルを 7.5～11 の pH で沈殿させ、生成物を洗浄し、乾燥し、再懸濁させ、約 350～1000°C の間の流入温度の熱いガスの流れの中で急速脱水し、次いで焼成することによつて得ることができる。（フランス国特許第 2221405 号に記載された方法）。

また、本発明の方法に従つて用いられるアルミナの球状粒子は、アルミナゲルを 7～10.5 の pH で沈殿させ、その沈殿を 10～11 の pH で熟成し、得られたかゆ状物を均質化し、250～550°C で微粉化させ、次いで焼成することによつて得ることができる（英国特許第 888772 号に記載の方法）。

さらに、本発明の方法に従つて用いられるアル

ミナの球状粒子は、アルミン酸アルカリを無機酸により30~75℃の温度で沈殿させ、第二反応器において35~70℃で7附近のPHで熟成し、得られたかゆ状物を混合の反応器に循環させ、生成物を濾過し、洗浄し、噴霧乾燥し、次いで焼成することによつて得ることができる(米国特許第3630670号に記載の方法)。

一般的方法では、アルミナの球状粒子は、超微細ベーマイト、プソイドベーマイト及び(又は)無定形アルミナの水性懸濁液を熱いガスの流れの中で急速に脱水し、次いで焼成することによつて製造することができる。しかしながら、この処理は、乾燥及び焼成後に本発明の方法に従つて望ましいマイクロ多孔度を持つ粒子を常に導くわけではない。この問題を解決するために、本発明の方法に従つて用いられるアルミナの球状粒子は、所望のマイクロ多孔度を付与するように超微細ベーマイト、プソイドベーマイト及び(又は)無定形アルミナの水性分散体を揮発性物質に分解できる塩基で処理することによつて得ることもできる。この分散体の処理は、乾燥及び焼成工程の前に、処理媒体のPHを9附近、好ましくは8~9.5の値にもたらしうような方法で行なわれる。用いることのできる、揮発性物質に分解できる塩基は、特に、アンモニア、炭酸アンモニウム及アミンである。ここで、表現「揮発性物質に分解できる」とは、この塩基が後続の乾燥及び焼成工程のときに処理生成物から除去されることを意味する。

本発明の好ましい実施態様に従えば、下記の製造法に従つて製造されたアルミナの球状粒子が用いられる。まず、結晶化不十分な及び(又は)無定形の構造を示す活性アルミナの粉末を9以下のPHを有する水性媒体中で処理することによつて少なくとも一部が超微細ベーマイトの形態になっているアルミナの水性懸濁液を製造し、必要ならばこの懸濁液を前記したような揮発性物質に分解できる塩基で処理し、この懸濁液を生成物の粒状性を調節できるように好ましくは噴霧化によつて乾燥し、次いで得られた生成物を約550~1100℃の間の温度で焼成することからなる。

この本発明の方法の好ましい実施態様において用いられる活性アルミナの粉末は、好ましくは、水酸化又はオキシ水酸化アルミニウム、特にヒドロアージライトを熱いガスの流れの中で急速脱水

することによつて得られる。この脱水は、どんな装置においても熱いガスの流れによつて実施することができ、この場合に装置へのガスの流入温度は一般に約400~1200℃であり、水酸化物又はオキシ水酸化物と熱いガスとの接触時間は一般に1秒の数分の一から4~5秒の間である。このような活性アルミナ粉末の製造法は、特にフランス国特許1108011号に記載されている。

ここで、結晶化不十分な構造のアルミナとは、X線による解析が低温遷移アルミナの結晶相、即ち本質上 $\chi$ 、 $\rho$ 、 $\eta$ 及び $\gamma$ 相に相当する1本又はそれ以上の拡散した線だけを示す図形を与えるようなアルミナをいう。また、無定形の構造のアルミナとは、X線による解析が任意の結晶相の特徴的な線のいずれも検出しないようなアルミナをいう。

用いられる活性アルミナの比表面積は、一般に、約200~400 $\text{m}^2/\text{g}$ であり、また粒子の直径は一般に約0.1~300 $\mu$ 、好ましくは1~120 $\mu$ であり、そして1000℃で焼成することにより測定されたこの種のアルミナの強熱減量は一般に3~15%である。これは0.17~0.85の $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比に相当する。

このアルミナは、そのまま用いることができ、又はそのソーダ含有量( $\text{Na}_2\text{O}$ で表わして)が1000ppm以下となるように処理されてもよい。

このアルミナは粉砕しても又はしなくてもよい。しかし、約1~20 $\mu$ の間の直径を有する粒子からなる活性アルミナ粉末を用いることが有益であろう。

活性アルミナ粉末の処理は気相又は液相で実施することができる。好ましくは液相で実施される。

さらに、この処理は攪拌下を実施される。用いられる水性媒体は、水及び(又は)9以下のPHを有する溶液を与えるように陰イオンを遊離しながら水中で解離する全ての酸及び(又は)塩より成つていてよい。この場合の陰イオンは好ましくは一価陰イオンである。

用いられる酸は、水に可溶な強酸又は弱酸であつてもよい。また、それは無機酸でも有機酸であつてもよい。有機酸としては、水に可溶なモノカルボン酸、ジカルボン酸及びハロゲン化酸が適当



である。用いることのできる酸は、特に、塩酸、硝酸、過塩素酸、硫酸、よう素酸、臭化水素酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、しゅう酸、マレイン酸、こはく酸、グルタル酸、クロル及びブロム酢酸である。

用いることのできる塩としては、硝酸、塩素、ギ酸、酢酸、しゅう酸などの陰イオンを含有するもの、特に硝酸アンモニウム、ナトリウム及びアルミニウム、酢酸アンモニウム、塩化アンモニウム、ギ酸アンモニウムなどがあげられる。

水性媒体中のアルミナ ( $Al_2O_3$  で表わして) の濃度は、約50重量%以下、好ましくは2~20重量%である。

陰イオンとアルミナとの間のモル濃度の比は、広い範囲で変えることができるが、6以下の比が好ましい。

活性アルミナ粉末の処理温度は、約80°C以上、好ましくは120~225°C、特に130~180°Cである。この処理は、好ましくは、反応体と水との分離を避けるために還流下に又はオートクレーブ中で行なわれる。これらの条件下では、圧力は大気圧よりも高く、1~25バール、特に好ましくは2.5~10バールである。

反応時間は、与えられた媒体及び温度の条件下で所期の超微細ベーマイトを成長させるのに十分でなければならない。好ましい条件下では、この時間は一般に約2~72時間、特に6~24時間である。なお、この時間は温度が高くなると短縮できる。温度及び反応時間は、得られる超微細ベーマイトの割合に特に影響する。

このようにして、少なくとも部分的に超微細ベーマイトの形態にあるアルミナの水性懸濁液が得られる。

このアルミナの結晶化部分は、X線回折及び高分解能電子顕微鏡により超微細ベーマイト (その各種の特性は上で記載した) として特徴づけることができる。

用いた条件下では、得られた超微細ベーマイトは、デバイ・シェラーの図形より検出される主要形態特性がファイブリル形態から薄片形態まで発達できるような単結晶 (その各種の特性は先に示した) から成っている。

本発明の方法に従えば、混合物中に用いられる球状粒子からなるアルミナは、好ましくは、少な

くとも $\gamma$ 、 $\delta$ 及び $\theta$ 形態のうちの一つでなければならない。即ち、上で特に記載した各種の製造法から得られた生成物は約550~1100°Cの温度で焼成されていなければならない。550~1100°Cで焼

5 成された球状粒子の混合物中への導入は、最終生成物の焼成時における収縮を制御せしめる。また、それは、球状粒子の焼成温度を最終生成物の使用温度附近に選定すれば最終生成物の使用時における過度の熱的劣化を回避することが可能となる。かくして、本発明の特別の実施態様に従い、  
10 そして高温での優れた熱安定性を表わす二重多孔度のアルミナ球状体を望むならば、高温で焼成されたアルミナであつて本質上 $\delta$ 及び (又は)  $\theta$ 型であるものの球状粒子を混合物中に用いることが好ましい。

本発明の方法の第二段階によれば、混合物の小滴は凝固によつて賦形される。小滴の球状形の付与及びそのゲル化は、各種の方法、特に下記の方法によつて達することができる。

第一の方法によれば、混合物の小滴は、水と混和しない液体中に、該小滴が明らかに球形の粒子を形成し、そしてこの粒子が安定化用配位子を除去するゲル化剤によつて球状形に賦形されるのと同  
20 時に及び (又は) それよりも後になつて凝固するような態様で導入される。

水と混和しない液体は、小滴が処理液中で落下し (液体の密度が小滴の密度よりも小さい場合) 又は上昇する (液体の密度が小滴の密度よりも大きい場合) ようなものであつてよい。本発明の方法の目的に対して適している水と混和しない液体  
30 の例としては、特に、石油、ケロシン、ドデシルベンゼン、トリクロリエチレン、パークロリエチレン、有機溶媒、炭化水素、一般の鉱油などがあげられる。

安定化用配位子を除去するゲル化剤は、特に、アンモニア、アンモニア水、炭酸アンモニウム、長鎖アミン (特に、商品名「Primene」として市販されているもの)、ヘキサメチレンテトラミ  
ン、尿素などであつてもよい。

そのようにして処理された小滴は、賦形及び (又は) 凝固用の媒体から回収される。

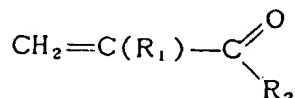
本発明の好ましい実施態様に従えば、混合物の小滴は、石油よりなる上方相とアンモニア溶液よりなる下方水性相とを含むカラムに導入される。



賦形は上方相で行なわれ、そしてゲル化は本質的に下方相で行なわれる。石油の温度は、一般に周囲温度附近である。アンモニア溶液は、約9以上に保持されたpHを有しなければならない。アンモニア中での小滴の滞留時間は、数分間であり、特に約15分間以内である。これらの条件下では、集められた球状体は十分に硬く、後続の操作のときに変形しない。本発明に従う方法の二つの新規な利点は、特に、この球状形態の賦形及びゲル化工程について生じる。即ち、賦形は周囲温度で行われ、さらにゲル化は非常に急速に実施され、したがって、この方法によれば、球体はアンモニア相での短時間の接触の後に十分なソリディティを与えるので、塩基性溶液中でのその後の熟成を実施することは必ずしも必要ではない。

第二の方法によれば、混合物の小滴は、その小滴から水を除去させやすい非混和性の液体中に導入される。この非混和性液体は小滴から水を抽出し、それを球状形態にゲル化させる。例えば、2-エチル-1-ヘキサノール又は商品名「Octylol」として市販されている長鎖脂肪族アルコールを用いることができる。この方法の主要な工程並びに実施装置は、特に、P.A.Haas, F.G. Kitts 及び H. Bentler 各氏の文献 (Chemical Engineering Progress Symposium series 25 1967, 63, No.80, p16~27) 並びに I. Amato 及び D. Martorana 両氏の文献 (Rev. Int. Hautes Temp. et Refract. 1972, t: 9, p197~204) に記載されている。

第三の方法によれば、本発明の方法の工程Aによつて得られた混合物が、少なくとも1種の水溶性単量体であつてその非網状化重合体が水に可溶であるか又は形成するうな単量体と混合され、次いで小滴状で得られた混合物が該単量体のかなりの重合を生じさせるような熱い流動性媒体中に分散される。この単量体は、次の一般式



(ここで、 $\text{R}_1$ はH又はメチル基であり、 $\text{R}_2$ は $\text{OR}_3$  又は  $\text{NR}_3\text{R}_4$  基 ( $\text{R}_3$  及び  $\text{R}_4$  はH又は親水基、特に1~2個の炭素原子を含有するヒドロキシアルキル基、特にメトキシメチル基を表わす) である) のアクリル系化合物である。この方法の主な工程

は、特にフランス国特許第2261056号及び同2261057号に記載されている。

得られた球状体は、次いで、ゲル化用媒体から分離され、次いで乾燥され、約550~1100°Cの間の温度で焼成される。

得られた球状体は約0.55~1.7 $\text{cm}^3/\text{g}$ の全細孔容積を示し、そのマイクロ細孔容積(0.06 $\mu$ よりも小さい直径の細孔から成る)は約0.5~1 $\text{cm}^3/\text{g}$ であり、そのマクロ細孔容積(0.06 $\mu$ 以上の直径の細孔から成る)は約0.05~0.7 $\text{cm}^3/\text{g}$ であり、またマクロ細孔の平均直径は0.1~10 $\mu$ であり、この球状体の比表面積は約80~350 $\text{m}^2/\text{g}$ (BET法、110°Cで乾燥した生成物)であり、その破壊抵抗は1kg以上でありそしてアルミナは $\eta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  及び  $\theta$  よりなる群から選ばれる相のうちの少なくとも一つの形態に本質上あるものである。

本発明を特定の理論に限定しないが、本発明の球状体の二重多孔度は、そのマイクロ多孔度がアルミナの球状粒子と用いたゾルとのマイクロ多孔度に由来し且つそのマクロ多孔度が混合物の粒子間空隙から出ているようなものであると思われる。換言すれば、マイクロ多孔構造物はマイクロ多孔性粒子の組合せに由来しており、これらの粒子の堆積の緻密さ及び粒度学的分布がマクロ多孔容積及びマクロ多孔の大きさを決定するのである。また、多孔形成剤を添加することなく非常に硬い二重多孔度を持つた軽量生成物(即ち、大きな細孔容積を持つた生成物)の取得を可能にすることが本発明の方法によつて与えられる利点の一つである。

用いたゾルは、一般的には粒子間空隙を対填せず(したがって、ある程度のマクロ多孔度を構造物に対して確保させる)、そして粒子の非常に均質な堆積をさらに与える非常に硬い生成物を得るように粒子間の結合を十分に確保するものと考えられる。

さらに、本発明の球状体は二重多孔度を与える。即ち、いわゆるマクロ多孔というある種の容積が0.06 $\mu$ 以上の直径の細孔から成り且ついわゆるマイクロ多孔というある種の容積が0.06 $\mu$ よりも小さい直径の細孔からなる。本発明の方法は、直径が広い範囲にわたるマイクロ細孔及びマクロ細孔を有する球状体の製造を可能にさせる。特に、マイクロ細孔及びマクロ細孔の直径及び(又は)容積を無関係に変化させることができる二元形態の生

成物を製造することが可能である。

本発明の方法に従って得られた球状体のBET法によつて測定された比表面積は、約80～350  $\text{ml/g}$ の間である。また、その破壊抵抗は、約1 kg以上である。この抵抗は、約3.5mmの直径を有する球状体に荷重ゼロから出発して連続的及び漸進的な力を加えることによつてその球状体を破碎するのに要する力の10回の、試験についての数学的平均として決定される。

本発明に従う方法は、狭い粒度特性を示す球状体の取得を可能にさせる。このことは使用時において最少の装入損失と最適の触媒活性が得られることによつて表わされる。

一般に、本発明の方法に従って得られた球状体は顕著な耐摩滅性を有する。100%程度の極めて強い耐摩滅性を得ることができる。

さらに、本発明の方法に従って得られた球状体の熱安定性は優秀である。特に、982°Cで24時間焼成した後に測定された比表面積は一般に90  $\text{ml/g}$ 以上である。また、このような熱処理後も、それらの耐摩滅性及びソリディティは実質上影響されず、またその収縮は一般に4%以下に留まっている。

本発明に従う球状体は、吸着に又は触媒に、特にマクロ細孔に帰因する拡散が重要であるべき反応において使用することができる。かくして、本発明の二重多孔度を持つ軽量アルミナ球状体は、各種の反応、例えば、脱水、ヒドロサルフレーション、水素脱硝、脱硫、脱ハロゲン化水素、リホーミング、蒸気リホーミング、クラッキング、ハイドロクラッキング、水素添加、脱水素、炭化水素又はその他の有機化合物の脱水素環化、酸化及び(又は)還元反応、クラウス反応などを実施するための触媒又は触媒担体として用いることができる。特に、本発明の球状体は、内燃機関の廃ガスを処理するために又は産業残留ガスの精製において触媒担体として特に有効である。それらが内燃機関の廃ガス処理のための触媒として用いられるときには、それらと特に第Ⅷ族の貴金属との組合せは極めて性能が良く且つ優れた熱安定性を有する触媒を導くが、特にこの場合には使用温度を考慮して、本発明の方法では本質上 $\delta$ 及び(又は) $\theta$ 型のアルミナの球状粒子を用いることが有益であらう。

さらに、当業者に周知のように、本発明のアルミナ担体はより良い耐高温性を持つように有利に安定化させることができる。安定剤は、特に、アルカリ土金属、シリカ及び希土類よりなる群に入る少なくとも1種の元素のうちから選ぶことができる。

下記の例は、本発明を例示するもので、それを何ら制限するものではない。

#### 例 1

下記の、一般的操作方法を適用して本発明に従う二重多孔度を有するアルミナ球状体を製造し、そのデータを下記の表Iに要約する。

まず始めに、下記の方法で超微細ペーマイトのゾルを製造する。

約1.08の $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ 重量比及び $\text{Al}_2\text{O}_3$ で表わして100g/ $\ell$ の濃度をアルミン酸ナトリウム溶液を、懸濁液が $\text{Al}_2\text{O}_3$ で表わして約50g/ $\ell$ のアルミナ濃度を有し且つ分子として数えた比 $\text{NO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ が0.16であるような濃度の硝酸溶液でもつて連続沈殿させることによつてアルミナゲルのケーキの製造を進める。それから沈殿のpHを9附近に据え、そのようにして製造されたゲルの、ケーキを乾かし、汙過し、洗浄する。このケーキを攪拌オートクレーブ中で115°Cで24時間処理する。得られた生成物は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と考へて12%のアルミナを含有するペースト状で現われる。

110°Cの乾燥器で乾燥したこの生成物のBET法で測定した比表面積は300  $\text{ml/g}$ であり、またこの生成物をイソプロパノールに分散させ、イソプロパノール、の共沸蒸留、次いでその蒸発により得られた乾燥後に測定したその生成物の幾何学的表面積は約550  $\text{ml/g}$ であつた。得られた生成物の電子顕微鏡写真は、これがしばしば束状に結びついた長く、且つ非常に狭いストリップの形態にある単結晶よりなる完全にフィブリアル状の超微細ペーマイトから構成され、その単結晶が約500～1000Åに及ぶ長手寸法を有し、そして二つの他の方向に沿つて単結晶を円筒体と同じとみなすならば、BET法で測定された比表面積からこの単結晶が55Åの平均直径を有することが推定できることを示した。また、この生成物のデバイーシェラーの図形は欠如した反射面(hkl)、ハレーション012及びはつきりした反射面200を示した。

次に、下記の方法1、2及び3に従つてアルミナの球状粒子を製造する。

1 反応器中で8.7に保つたPH及び35°Cの温度において、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と考へて100g/ℓのアルミナを含有するアルミン酸ソーダ溶液、を1N、硝酸により、連続沈殿させる。反応器から生じたアルミナゲルの懸濁液を均質化させるためにやはり35°Cに保つた充填タンクに送り出し、そこからフィルター上に送り出し、得られたケーキをイオンが母液中に失なわれるまで交換水で洗う。次いで、乾燥したケーキを脱水装置の底部にあるノズルによつて微粉化できるように交換水中に、かきまぜながら懸濁させる。ガスの流入温度は650°Cであり、その流出温度は300°Cであり、接触時間は約1秒である。得られた球状粒子は約50μ以下の直径を有し、そしてその粒子の70%は16μ以下の直径を有した。この粒子を950°Cで1時間焼成するアルミナは本質的に、θ形であつた。この粒子は0.90cm<sup>2</sup>/gの細孔容積及び140ml/gの比表面積を示した。

2 飛散型反応器においてヒドロアルジライトを熱いガスの流れによつて急速脱水を行なうことにより活性アルミナを製造する。この際のガスの流入温度は約800°Cであり、そして接触時間は約0.5秒である。このアルミナは、300ml/gの比表面積、4%の強熱減量を示した。X線図表は、これがγ、η及びχ遷移アルミナに共通の2.40Å及1.40Å附近で拡散した線を特に示す結晶化不十分な構造のアルミナに係ることを示した。この粒子の大きさは、その70%が17μ以下の直径を有するようなものであつた。

50gの活性アルミナを、0.85のPHを示し且つ $\text{NO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が0.3に等しいような1ℓの硝酸溶液を入れたオートクレブに導入する。オートクレブを攪拌し、130°Cで8時間加熱する。

約40%の変換率でもつて、フィブリル形態の超微細ベーマイトを含有するアルミナ懸濁液が得られた。

このアルミナ懸濁液の透過型電子顕微鏡での検査では、これが、結晶化した部分については、長さが約2000~2500Åであり、且つ二つの他の寸法が約20~50Åである長く且つ狭いスト

リップからなる完全にフィブリル形態にある超微細ベーマイトに係ることが示された。

このアルミナ懸濁液を約700~800°Cの間の流入温度を示す熱ガスの流れの中で微粉化させて乾燥する。

次いで得られた球状粒子を950°Cで焼成する。アルミナは本質上θ相で結晶化した。この生成物は110ml/gの比表面積及び0.48cm<sup>2</sup>/gの細孔容積を示した。その粒度特性は、粒子の50%が直径をφとして平均値φ<sub>m</sub>=7μの囲りでφ=φ<sub>m</sub>±20%φ<sub>m</sub>のような関係にある直径φを有するようなものであつた。

3 方法2で得られた超微細ベーマイトの懸濁液をそのPHを約9にもたらしようにアンモニア溶液で希釈し処理する。次いでこの懸濁液を方法2に記載したのと同じ条件下で乾燥し、焼成する。得られた粒子は同一の粒度分布と同一の比表面積を示し、そしてその細孔容積は0.60ml/gであつた。

超微細ベーマイトのゾルを方法1、2及び3によりそれぞれ製造されたアルミナの球状粒子と共にいろいろな割合でもつて、6~7の間のPHで混合する。

約2.5mmの内径を示す目盛付き管によつてこの混合物の小滴を形成させる。この小滴は、約20g/ℓの濃度のアンモニア溶液上に浮いた約6cmの石油層の入つた直径600mmのカラム内を落下する。アンモニア溶液中の粒子の滞留時間は約2分間である。小滴は石油内で丸くなり、そしてアンモニア溶液中でゲル化する。集められた球状体は非常に硬く、変形することなく移し変え操作に耐えられる。次いで、これを乾燥し、950°Cで1時間焼成する。この球状体は約3.5~4mmの直径を有した。

得られた球状体の特性を下記の表1に示す。

#### 例 2

例1に記載したのと同じ超微細ベーマイトのゾルと下記の表2にその特性を要約したアルミナ球状粒子とを用いて本発明の二重多孔度を有するアルミナ球状体を製造する。

例1に記載した方法と類似の方法を行ない、得られた球状体の特性を表2に示す。

表 1

		球 状 粒 子		
		1	2	3
出 発 ゾ ル	アルミの濃度 ( $Al_2O_3$ として)	1 2	1 2	1 2
球 状 粒 子	アルミナの相	$\theta$	$\theta$	$\theta$
	ミクロ多孔容積 $cm^3/g$	0.9 0	0.4 8	0.6 0
	比表面積 $m^2/g$	1 5 0	1 1 0	1 1 0
	粒子の平均直径 $\mu m, \mu$	3.5	7	7
混 合 賦 形	p H	6	7	7
	出発ゾルについての球状粒子の割合 ( $Al_2O_3$ として全固形分に関して)	5 0	7 6	7 6
	球体の焼成温度 $^{\circ}C$	9 5 0	9 5 0	9 5 0
得られた球 状体の特性	全細孔容積 $cm^3/g$	0.9 0	0.8 5	1.1 6
	ミクロ細孔容積 $cm^3/g$	0.8 0	0.5 0	0.6 2
	マクロ細孔容積 $cm^3/g$	0.1 0	0.3 5	0.5 4
	マクロ細孔の平均直径 $\mu$	1.2	1.7	1.7
	比表面積 $m^2/g$	1 5 0	1 0 0	9 9
	破壊抵抗 $Kg$	5	6	4.5

表 2

		球 状 粒 子							
		4	5	6	7	8	9	10	11
出 発 ゾ ル	アルミナの濃度 ( $Al_2O_3$ として)	12	12	12	12	12	12	12	15
球 状 粒 子	アルミナ相	$\theta$	$\theta$	$\theta$	$\theta$	$r$	$\delta$	$\theta$	$\theta$
	ミクロ多孔容積 $cm^3/g$	0.60	0.60	0.60	0.60	0.65	0.65	0.65	0.65
	比表面積 $m^2/g$	110	110	110	110	160	90	110	110
	粒子の平均直径 $\phi M, \mu$	12	7	7	4	7	7	7	7
混 合 賦 形	pH	7	7	7	7	4	4	4	4
	出発ゾルについての球状 粒子の割合( $Al_2O_3$ と して全固形分に関して)	76	90	40	76	76	76	76	76
	球体の焼成温度 $^{\circ}C$	950	950	950	950	950	950	950	950
得 ら れ た 球 状 体 の 特 性	全細孔容積 $cm^3/g$	1.20	1.30	0.70	0.80	1.10	1.10	1.10	1.10
	ミクロ細孔容積 $cm^3/g$	0.60	0.60	0.60	0.60	0.75	0.75	0.75	0.75
	マクロ細孔容積 $cm^3/g$	0.60	0.70	0.10	0.20	0.35	0.35	0.35	0.35

表 2 ( 続 き )

		球 状 粒 子							
		4	5	6	7	8	9	10	11
得 ら れ た 球 状 体 の 特 性	マクロ細孔の平均直径 $\mu$	4	1.5	0.5	0.5	1	1.5	1.5	1.5
	比 表 面 積 $m^2/g$	100	100	100	100	110	90	100	100
	破 壊 抵 抗 $K_g$	2	1.5	6.5	7	4.4	4.5	4	5

昭和54年特許第93890号(特公昭62-19389号、昭62.4.28発行の特許公報3(1)-16(305)号掲載)については特許法第64条の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。

特許第1458539号

Int. Cl.<sup>4</sup>

C 04 B 28/02  
38/08

識別記号 庁内整理番号

6512-4G  
8618-4G

04 B 28/02

14:18

14:38

16:06

18:26)

8218-4G

8218-4G

8218-4G

8218-4G

記

- 1 第3欄10行「岸桀」を「炭素」と補正する。
- 2 第3欄20行「近ずき」を「近づき」と補正する。
- 3 第4欄15行「多重」を「多量」と補正する。

昭和55年特許願第22330号(特公昭60-49135号、昭60.10.31発行の特許公報3(1)-37(240)号掲載)については特許法第64条の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。

特許第1458777号

Int. Cl.<sup>4</sup>

C 01 F 7/02  
B 01 J 21/04

識別記号 庁内整理番号

6939-4G  
8618-4G

記

- 1 「特許請求の範囲」の項を「1 A) 一万の超微細ベーマイト又はプソイドベーマイトのゾルと他方の、35~90重量%(全固形分について)の割合の、 $\eta$ 、 $r$ 、 $\delta$ 及び $\theta$ よりなる群から選ばれる相の少なくとも1種の形態に本質上あるアルミナの球状粒子とを7.5以下のPHで混合し、この場合にベーマイトのゾルは無定形のアルミナを含まず、そして $Al_2O_3$ で表わしてゾルの重量濃度は5~25%であり、また球状粒子は $0.4 \sim 1 \text{ cm}^3/g$ のマイクロ細孔容積及び $100 \sim 350 \text{ m}^2/g$ の比表面積を示し、そしてその球状粒子の直径は $1 \sim 50 \mu$ であるものとし、  
B) 前記混合物の小滴を球状形態にし、これをゲル化させ、  
C) ゲル化した球状体を回収し、これを乾燥し、 $550 \sim 1100^\circ\text{C}$ の温度で焼成することを特徴とする、二重多孔度を有するアルミナ球状体の製造法。
- 2 混合物のpHが3~7であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。
- 3 用いられる超微細ベーマイトが、デバイーシェラーの図形により検出される主要形態特性がフィブリル形態から薄片状形態まで変動し得るような単結晶からなっていることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。
- 4 用いられるフィブリル状超微細ベーマイトのデバイーシェラーの図形から、その物質が長く且つ狭いストリツプ(非常に弱い反射面020及び125、通常の強さの105)の形態から長く且つ非常に狭いストリツプ(欠如した反射面hkl、ハレーション012及びはつきりした反射面200)の形態まで発達できる単一の結晶学的方向に本質上成長した単結晶を与えるベーマイトであることが示され、単結晶が $500 \sim 5000 \text{ \AA}$ の長さを有し、また他の方向に沿った寸法が $10 \sim 100 \text{ \AA}$ であり、そし



て110℃で乾燥し、その物質が100~600 ml/gの比表面積を示すことを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の方法。

5 用いられる薄片状超微細ベーマイトのデバイ-シェラーの図形に下記の形態、即ち

- ・斜方晶系小板(部分的に消滅した反射面002及び105、完全に消滅した008)、
- ・方向110に沿って多分伸びた斜方晶系小板(分離していない二重線020と105、通常の強さの反射面002及び008)、
- ・長く且つ広がったストリップ(部分的に消滅した002、完全に消滅した008及び105)

の形態でよく結晶化したベーマイトのオキシドリルの面に相当する劈開面002をさらに示す薄片状外觀の特徴的な多数の反射面が現われ、またこの薄片状超微細ベーマイトに適用されたワーレン法から微結晶が100~5000 Åの少くとも二つの成長寸法を表わし、また第三の寸法をなす微結晶の厚さが20~100 Åであることが示され、そして110℃で乾燥されたこの物質が100~300 ml/gの比表面積を示すことを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の方法。

6 ベーマイトのゾルが一価強酸のラジカルの存在下にアルミナ水性分散体を加熱することによつて得られたものであり、そして該アルミナ水性分散体が塩基性塩化アルミニウム、塩基性硝酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、アルミナゲル又はアルミナコロイド溶液から製造されたものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

7 超微細ベーマイトのゾルが、 $Al_2O_3$ とみなして35重量%までのアルミナ及びこの $Al_2O_3$  ( $Al_2O_3$ のモル数として)に関して0.05~0.5の間の量の一価酸イオンを含有する無定形水和アルミナのゲルの懸濁液又はケーキを60~150℃の温度で15時間から10日間の期間にわたつて発達させることによつて得られたものであり、そして前記ケーキがアルミン酸ナトリウムの溶液と硝酸とから8~9のpHで連続的に沈殿させたアルミナゲルを乾燥し、洗浄し、濾過することによつて得られたものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

8 用いられるプソイドベーマイトがb型、a型及び再結晶型のプソイドベーマイトよりなる群から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

9 球状粒子が0.7~1 ml/gのマイクロ細孔容積を有することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

10 球状粒子の少なくとも50%が式 $\phi = \phi M \pm 2.0\% \phi M$ の関係にあるような平均値 $\phi M$ の囲りにある直径 $\phi$ を有することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

11 球状粒子が粉碎されたものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

12 アルミナの球状粒子がアルミニウム塩の水溶液をアルミン酸アルカリ溶液により沈殿させ、得られた沈殿を微粉化し、次いで4.5~7のpHを有する水溶液中に再懸濁せしめ、得られたアルミナのかゆ状物を微粉化し、乾燥し、次いで洗浄し、乾燥し、550~1100℃の温度で焼成することによつて製造されたものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

13 アルミナの球状粒子がアルミナゲルを7.5~11のpHで沈殿させ、洗浄し、乾燥し、再懸濁させ、次いで350~1000℃の流入温度の熱いガスの流れの中で急速に脱水させ、次いで550~1100℃の温度で焼成することによつて製造されたものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

14 アルミナの球状粒子がアルミナゲルを7~10.5の間のpHで沈殿させ、その沈殿を10~11のpHで熟成し、得られたかゆ状物を均質化し、250~550℃で微粉化し、次いで550~1100℃の温度で焼成することによつて製造されたものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

15 アルミナの球状粒子がアルミン酸アルカリを無機酸により30~75℃の温度で沈殿させ、第二反応器において30~75℃で7付近のpHで熟成し、得られたかゆ状物を混合反応器に循環させ、濾過し、洗浄し、噴霧乾燥し、次いで550~1100℃の温度で焼成することによつて製造されたものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

16 アルミナの球状粒子が超微細ベーマイト、プソイドベーマイト及び(又は)無定形アルミナの水懸濁液を微粉化し、次いで550~1100℃の温度で焼成することによつて製造されたものである

ことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

17 アルミナの球状粒子が超微細ベーマイト、プソイドベーマイト及び(又は)無定形アルミナの水性分散体を揮発性物質に分解できる塩基によつて処理し、次いで乾燥し、550~1100℃の温度で焼成することによつて製造されたものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

18 分解できる塩基による処理が分散体のpHを8~9.5の値にもたらしことによつて行われることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

19 アルミナの球状粒子が下記の工程、即ち

- (a) 結晶化不十分な及び(又は)無定形の構造を示す活性アルミナの粉末を9以下のpHを有する水性媒体中で処理することによつて少なくとも部分的に超微細ベーマイトの形態にあるアルミナの水性分散体を製造し、
- (b) 必要ならばその懸濁液を揮発性物質に分解できる塩基によつて処理し、
- (c) その懸濁液を微粉化し、
- (d) 550~1100℃の温度で焼成する

ことを包含する方法によつて得られたものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

20 用いられる活性アルミナの粉末が水酸化アルミニウム又はオキシ水酸化アルミニウムを熱いガスの流れの中で急速脱水することによつて得られたものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

21 水性媒体が水及び(又は)9以下のpHを有する溶液を与えるように陰イオンを遊離しながら水中で解離する全ての酸及び(又は)塩からなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

22 混合物の小滴の賦形及びゲル化が該小滴を水と混和しない液体中へ、その小滴が球状体を形成し且つこの球状体が安定化用配位子を除去するゲル化剤によつて同時に及び(又は)その後に凝固するような方法で、導入することによつて行われることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

23 水と混和しない液体が石油、ケロシン、ドデシルベンゼン、トリクロルエチレン、有機溶媒、炭化水素及び一般の鉱油よりなる群から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の方法。

24 ゲル化剤がアンモニア、アンモニア水、炭酸アンモニウム、長鎖アミン、ヘキサメチレンテトラミン、尿素よりなる群から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の方法。

25 混合物の小滴が石油よりなる上方相とアンモニア溶液よりなる下方水性相とを含むカラムに導入され、賦形が上方相で、そしてゲル化が本質的に下方相で行なわれ、石油の温度が一般に周囲温度付近であり、アンモニア溶液のpHが9に等しいか又はそれ以上の値に保持され、アンモニア溶液中の小滴の滞留時間が数分間であり、一般に約15分以内であることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の方法。

26 混合物の小滴の賦形及びゲル化が、混合物の小滴から水を除去しやすい混和しない液体中へ混合物の小滴を導入することによつて行われることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

27 混合物の小滴の賦形及びゲル化が、混合物の小滴を少なくとも1種の水溶性単量体であつてその非網状重合体が水に可溶であるか又は熱い流動性媒体中で形成されるような混合物の小滴のゲル及び分散体を形成するような単量体と混合することによつて行なわれることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

28 ベーマイト又はプソイドベーマイトのゾルの濃度が10~15%であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

29 超微細ベーマイトのゾルとアルミナの球状粒子との間の割合が65~90重量%の間であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

30 アルミナの球状粒子が5~10μmの直径を有することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。」と補正する。

2 第7欄2~3行「アルミナ……応用」を「アルミナ球状体の製造法」と補正する。

3 第7欄38行「アルミナ球状体に関する。」を「アルミナ球状体の製造法に関する。」と補正する。

4 第7欄39行「また」を「詳しくは」と補正する。